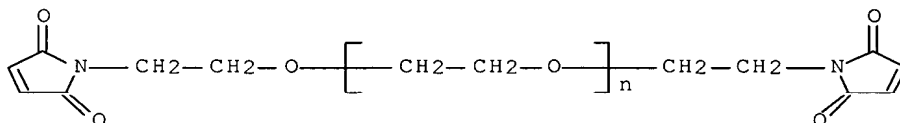


TI Heat-developable photographic film containing maleimide compound  
 IN Hanyu, Takeshi  
 PA Konica Co., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 20 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 FAN.CNT 1

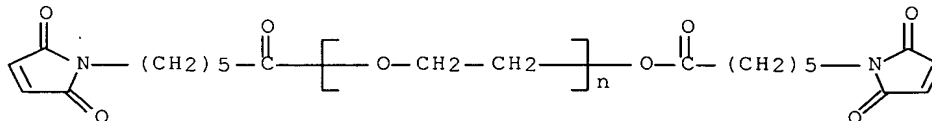
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2003241337	A2	20030827	JP 2002-39786	20020218
PRAI	JP 2002-39786		20020218		
OS	MARPAT 139:204997				

**AB** The material, comprising a support coated with a photosensitive layer contg. photosensitive Ag halide particles, an org. Ag salt, a developer and a binder, contains a maleimide compd. The material may also contain .gtoreq.1 selected from phthalazine, polyhalomethane, and bisphenol compd. in the photosensitive layer (A) or its adjacent layer (B). In the material contg. maleimide compd. and a phthalazine compd. in the layer A or B, the binder of the A or B is crosslinked with .gtoreq.1 compd. selected from isocyanate, vinylsulfone, and epoxy compd. The material shows high sensitivity, low fog caused by print-out Ag, and gives images with less residual color stain and storage stability.

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)ethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)ethoxy]- (9CI)  
 (CA INDEX NAME)



RN 216249-53-5 HCAPLUS  
 CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-[6-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)-1-oxohexyl]-.omega.-[[6-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)-1-oxohexyl]oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-241337  
(P2003-241337A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 4 5 0 2	C 0 3 C 1/498	5 0 4 2 H 1 2 3 5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-39786 (P2002-39786)

(22) 出願日 平成14年2月18日 (2002.2.18)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 羽生 武

東京都目黒市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB13 AB28 BB00  
BB02 BB21 BB25 BB28

(54) 【発明の名称】 光熱写真画像形成材料

(57) 【要約】

【課題】 高い感度と低いカブリを与え、現像後の焼きだし銀によるカブリも抑制され、さらに現像前の生保存性と現像後の画像保存性に優れていて現像後の残色が少なく、色調の安定している光熱写真画像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有し、さらに感光層又は感光層に隣接する層にフタラジン化合物を含有すると共に、感光層又は該隣接する層を形成する結合剤は架橋剤により架橋されているものであって、架橋剤はイソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物及びエポキシ化合物から選ばれる架橋剤であることを特徴とする光熱写真画像形成材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有することを特徴とする光熱写真画像形成材料。

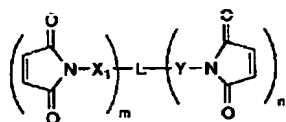
【請求項2】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有し、さらに該感光層又は該感光層に隣接する層にフタラジン化合物、ポリハロメタン化合物及びビスフェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする光熱写真画像形成材料。

【請求項3】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有し、さらに該感光層又は該感光層に隣接する層にフタラジン化合物を含有すると共に、該感光層又は該隣接する層を形成する結合剤は架橋剤により架橋されているものであって、該架橋剤はイソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物及びエポキシ化合物から選ばれる少なくとも一つの架橋剤であることを特徴とする光熱写真画像形成材料。

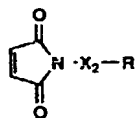
【請求項4】 前記マレイミド化合物が下記一般式(M1)又は(M2)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の光熱写真画像形成材料。

## 【化1】

## 一般式(M1)



## 一般式(M2)



(一般式(M1)において、 $X_1$ 及び $Y$ は、それぞれ単なる結合手、アルキレン基又はアルキレンカルボニルオキシ基(アルキレン部分がマレイミド環の窒素原子に結合する)を表す。このアルキレン基及びアルキレンカルボニルオキシ基は置換基を有してもよい。 $L$ は( $m+n$ )価の連結基を表す。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ1〜5の整数を表す(ただし、 $2 \leq m+n \leq 6$ )。一般式(M2)において、 $X_2$ は $X_1$ と同義である。 $R$ は一価の有機基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像により画像を形成する光熱写真画像形成材料に関するもので、特に高い感度と低いカブリを得ることができ、保存性に優れた光熱写真画像形成材料に関する。又、現像後に得られた画像の保存性も優れ、現像後の残色が改良され、焼き出し銀によるカブリが抑えられた光熱写真画像形成材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、医療や印刷の分野で環境保護や作業性の面から湿式処理に伴う廃液の出ない光熱写真材料が強く望まれており、特に熱現像により、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。これらの光熱写真材料は通常、80℃以上の温度で現像が行われるので、光熱写真画像形成材料と呼ばれている。

【0003】従来からこのタイプの光熱写真画像形成材料は、色素で分光増感された高感度のハロゲン化銀粒子、有機銀塩及び現像剤を含む感光層と、該感光層に向けて照射した光が吸収されずに通過して支持体の界面や中間層や接着層等での乱反射を防ぐイラジエーション防止層(AI層)或いは支持体の反対側に設けるバックング層(BC層)から構成され、さらに感光層の上やBC層の上に取り扱いの際に傷が付くのを防ぐための保護層が設けられている。

【0004】一般に光熱写真画像形成材料は、露光後加熱現像のみで画像を形成するので処理が簡単である。しかし、定着工程がないので現像後の画像の保存性を向上させることが重要な課題となっている。現像後の保存性向上のためには、高温で現像して画像が出るようにするのが一般的であるが、あまり高温にするとカブリが出やすくなり感度が低下する。そこで、一般には120℃±10℃付近の温度で現像が行われる。カブリを下げるためにメルカプト化合物を使用することが、特開昭63-301037号、特開平5-341432号、同5-509182号、特開2000-19681に開示されている。しかし、いずれもメルカプト化合物ではカブリ抑制の効果が少なく、高い感度が得にくく保存性も向上させるのに限度がある。焼きだし銀の抑制として、フタラジン化合物を使用することが特開昭50-67132号、同61-183642号、特開平9-114036号、同9-258366号、10-508599号、同10-339931号、同11-49756号、同11-218877号、同11-223900号、特開2000-10234、同2000-10232及び2000-35630等を開示されている。いずれもフタラジン化合物或いはフタラジン化合物以外の添加剤と併用することにより、カブリ、感度、濃度、保存性等において改良されることが記載されている。

【0005】しかし、マレイミド化合物を使用すること

や該化合物とフタラジン化合物等を併用したときの効果については記載されていない。現像後の焼き出し銀の抑制にはポリハロメタン化合物が有効であり、特開平9-244177号、同9-265150号及び同9-319022号には特定構造の化合物を使用することにより生保存性、画像保存性、色調、焼き出し銀の抑制等効果があることが記載されているが、未だその効果は十分ではない。保存性の向上として、結合剤の架橋をpHや架橋剤の併用によって改良する試みがされているが充分ではない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、写真性能において高い感度と低いカブリの優れた光熱写真画像形成材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、現像後の焼きだし銀によるカブリが抑制された光熱写真画像形成材料を提供することにある。本発明の第3の目的は、現像前の生保存性と現像後の画像保存性に優れていて、かつ、現像後の残色が少なく色調が安定している光熱写真画像形成材料を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】第1の本発明の光熱写真画像形成材料（請求項1に記載の光熱写真画像形成材料）は、支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有することを特徴とするものである。

【0008】第1の本発明の光熱写真画像形成材料によれば、熱現像時の写真性能（感度及びカブリ特性）及び保存性の優れた光熱写真画像形成材料を提供することができる。

【0009】第2の本発明の光熱写真画像形成材料（請求項2に記載の光熱写真画像形成材料）は、支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有し、さらに該感光層又は該感光層に隣接する層にフタラジン化合物、ポリハロメタン化合物及びビスフェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とするものである。

【0010】第2の本発明の光熱写真画像形成材料によれば、熱現像時の写真性能（感度及びカブリ特性）及び保存性がさらに改良された光熱写真画像形成材料を提供することができる。

【0011】第3の本発明の光熱写真画像形成材料（請求項3に記載の光熱写真画像形成材料）は、支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、現像剤及び結合剤を含有する感光層を有する光熱写真画像形成材料において、マレイミド化合物を含有し、さらに該感光層又は該感光層に隣接する層にフタラジン化合物を含有すると共に、該感光層又は該隣接する層を形成する結合剤は架橋

剤により架橋されているものであって、該架橋剤はイソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物及びエポキシ化合物から選ばれる少なくとも一つの架橋剤であることを特徴とするものである。

【0012】第3の本発明の光熱写真画像形成材料によれば、熱現像時の写真性能（感度及びカブリ特性）及び保存性のさらなる改良に加え、保存による焼きだし銀によるカブリ（焼きだし銀カブリ）、現像後の残色の改良された光熱写真画像形成材料を提供することができる。

【0013】又、第1～第3の本発明において、マレイミド化合物が前記一般式（M1）又は一般式（M2）で表されるものから選ばれるときに、より好ましい結果が得られる。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光熱写真画像形成材料は、通常は支持体上に少なくとも1層の感光層及び該感光層に隣接する層を設けた少なくとも2層以上の層構成から構成されており、感光層の反対側に設けられるBC層、その保護層等が含まれる。

又、上記の光熱写真画像形成材料は、必要に応じてイラジエーション防止用又はハレーション防止用の染料を含有するAI層が設けられる。

【0015】上記光熱写真画像形成材料の感光層中には、分光増感色素で増感されてもよい感光性ハロゲン化銀粒子が含まれ、さらに該感光層又はその隣接層には銀源となる有機銀塩、銀塩を現像して銀画像を形成するための現像剤が含有され、本発明に係るマレイミド化合物が含有される。なお、光熱写真画像形成材料を製造する際に、本発明に係るマレイミド化合物はBC層に含有させることもできる。一般に、光熱写真画像形成材料はロール状で保存されたり、適切なサイズにカットしたシート状で保存されるが、保存中にBC層に含有されたマレイミド化合物が感光層中に拡散していくものと考えられる。

【0016】又、上記光熱写真画像形成材料の感光層やその感光層の隣接層には、熱現像反応の場を提供する高分子結合剤、親水性結合剤、疎水性結合剤等の結合剤が含有され、さらに好ましくは該結合剤を架橋硬化させるイソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物又はエポキシ化合物等が含有される。

【0017】以下、本発明の光熱写真画像形成材料に含有されるマレイミド化合物、フタラジン化合物、ポリハロメタン化合物、ビスフェノール化合物、架橋剤について順次説明する。又、光熱写真画像形成材料の感光層に含有される感光性ハロゲン化銀粒子、感光層又はその隣接層に含有される有機銀塩、現像剤、感光層又はその隣接層に含有される結合剤等についても順次後述する。

【0018】（マレイミド化合物）本発明に係るマレイミド化合物について説明する。本発明に係るマレイミド化合物は分子構造中に少なくとも1個のマレイミド環を有する化合物であり、好ましくは2個のマレイミド環を

有する化合物であり、より好ましくはビス体構造のマレイミド化合物である。又、マレイミド環を分子構造中に2個以上有するときは、アルキレンカルボニルオキシ基がマレイミド環に結合（アルキレンカルボニルオキシ基のアルキレン部分がマレイミド環の窒素原子に結合する）している化合物が好ましい。

【0019】本発明に係るマレイミド化合物としては前記一般式（M1）又は一般式（M2）で表す化合物が代表的である。一般式（M1）において、 $X_1$ 及び $Y$ は、それぞれ単なる結合手、アルキレン基又はアルキレンカルボニルオキシ基（アルキレン部分がマレイミド環の窒素原子に結合する）を表す。このアルキレン基及びアルキレンカルボニルオキシ基は置換基を有してもよい。Lは（ $m+n$ ）価の連結基を表す。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ1～5の整数を表す（ただし、 $2 \leq m+n \leq 6$ ）。Lが2

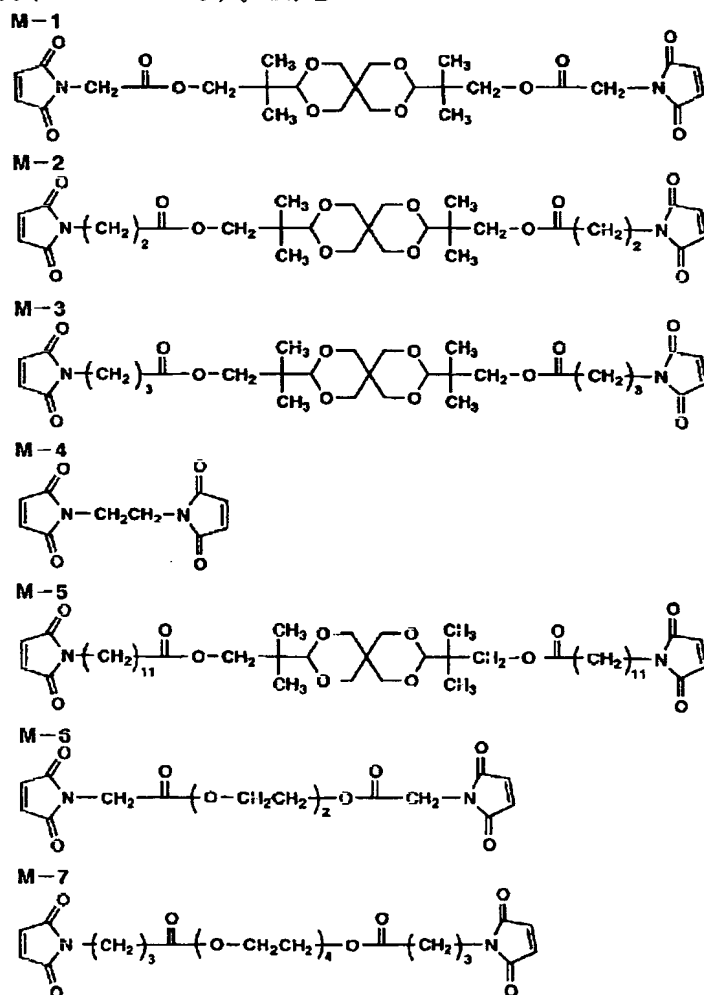
価の連結基のとき、Lはポリアルキレンオキサイド又は2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン-3, 9-ビスアルキレンであることが好ましい。又、トリアジン環を含む連結基も好ましい。

【0020】一般式（M2）において、 $X_2$ は $X_1$ と同義である。Rは一価の有機基を表す。一価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基等が挙げられる。そして、これらアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基はそれぞれ置換基を有してもよい。

【0021】以下、本発明に係るマレイミド化合物の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

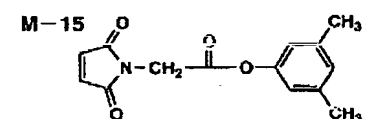
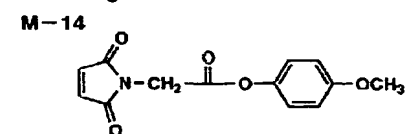
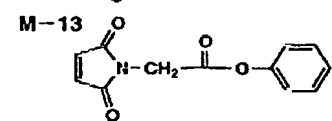
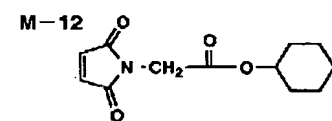
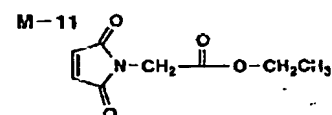
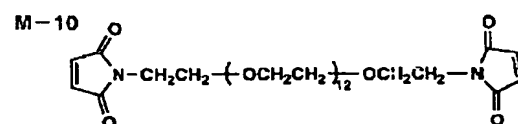
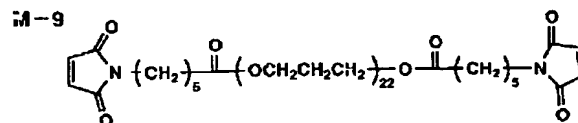
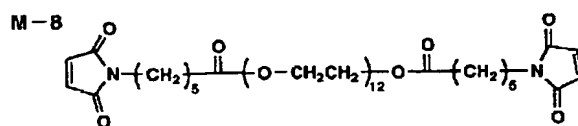
【0022】

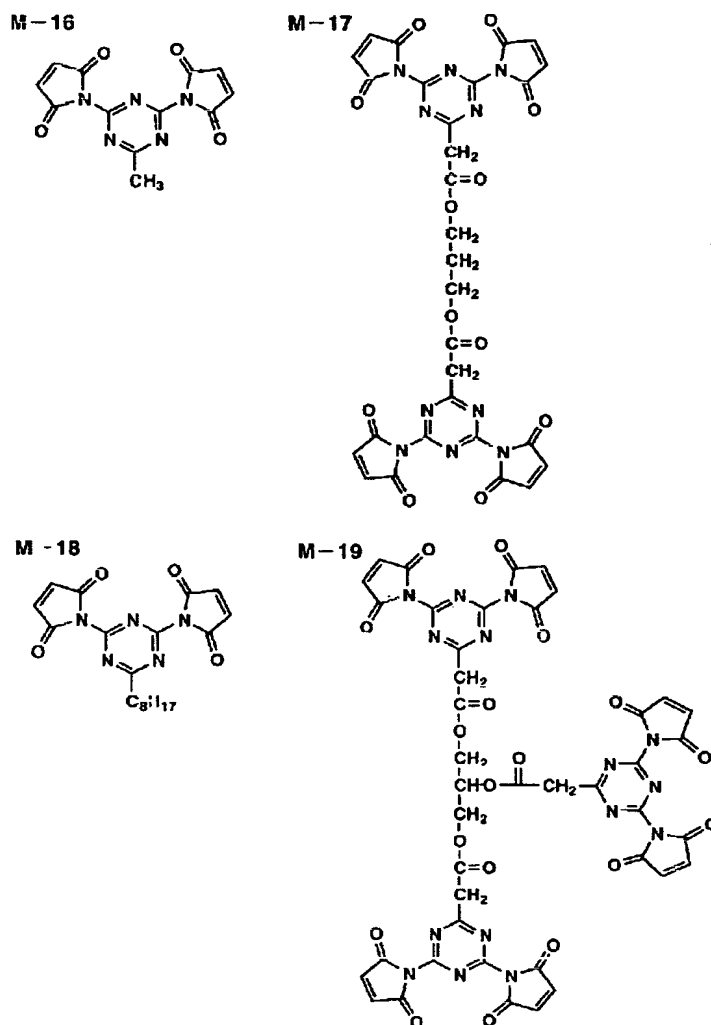
【化2】



【0023】

【化3】





【0025】本発明に係るマレイミド化合物の合成は、その分野の当業者に公知である。例えば、  
合成反応(a)：末端にアミノ基を有する化合物と無水マレイン酸

合成反応(b)：末端にマレイミド基を有するアルデヒド又はケトンとペンタエリスリトール

合成反応(c)：カルボキシル基を有するマレイミド化合物と末端にヒドロキシル基を有する化合物から、公知の技術を用いて容易に合成することができる。

【0026】合成反応(a)については、無水マレイン酸と末端にアミノ基を有する化合物とから、公知の技術、例えば、ズイー・ワイ・ワン(Z. Y. Wang)、「シンセティック コミュニケーションズ(Synthetic Communications)」第20巻、第1607~1610頁(1990年)を参照して合成することができる。又、末端にアミノ基を有する化合物は、末端にアミノ基を有するアルデヒド又はケトンとペンタエリスリトール

とから、公知の技術、例えば、エム・レノール(M. Renoll)等、「オーガニック シンセシス」第III巻、第502頁(1955年)を参照して合成することができる。末端にアミノ基を有する化合物としては、例えば、3,9-ビス(アミノメチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(2-アミノエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(ジアミノメチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0027】合成反応(b)については、末端にマレイミド基を有するアルデヒド又はケトンとペンタエリスリトールとから、公知の技術、例えば、エム・レノール(M. Renoll)等、「オーガニック シンセシス」第III巻、第502頁(1955年)を参照して合

成することができる。末端にマレイミド基を有するアルデヒド又はケトン、末端にマレイミド基を有するアルデヒド又はケトンであれば、いずれも使用することができる。そのようなアルデヒド又はケトンとしては、例えば、マレイミドアセトアルデヒド、ビス(マレイミドメチル)ケトン、マレイミド酢酸4-ホルミルフェニル、ビス(5-マレイミドペンタン酸)2-オキソプロピル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0028】合成反応(c)において用いられる、カルボキシル基を有するマレイミド化合物については、欧州公開特許第878,482号に開示された技術によって合成することができる。この反応で用いられる、末端にヒドロキシル基を有する化合物は、末端にヒドロキシル基を有するアルデヒド又はケトンとペンタエリスリトールとから、公知の技術、例えば、エム・レノール(M. Renoll)等、「オーガニック シンセシス」第11巻、第502頁(1955年)を参照して合成することができる。

【0029】これら合成されたマレイミド化合物を添加する方法としては、例えば、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して添加する方法等がある。又、サンドミル分散、ジェットミル分散、超音波分散、ホモジナイザー分散等によりマレイミド化合物を1 $\mu$ m以下の微粒子にして、水や有機溶媒に分散して添加することもできる。添加量は塗布液中に1000分の1質量%~60質量%の範囲で添加することが好ましく、100分の1質量%~30質量%の範囲が特に好ましく、この範囲で適宜添加量を調節して使用することができる。モル数で添加する場合には、 $1 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モル/ $m^2$ で添加することが好ましい。

【0030】本発明に係るマレイミド化合物は、本発明に係る光熱写真画像形成材料を構成する構成層(感光

層、感光層に隣接する層(保護層、AI層等)、BC層、BC層の保護層等)の任意の層に添加することができる。好ましくは、感光層又は感光層に隣接する層である。

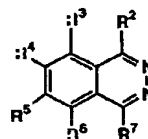
【0031】(フトラジン化合物)本発明に係るフトラジン化合物は、フトラジン環に各種置換基を導入して得ることができる。

【0032】好ましいフトラジン化合物は一般式(2)で示すことができる。

【0033】

【化5】

一般式(2)

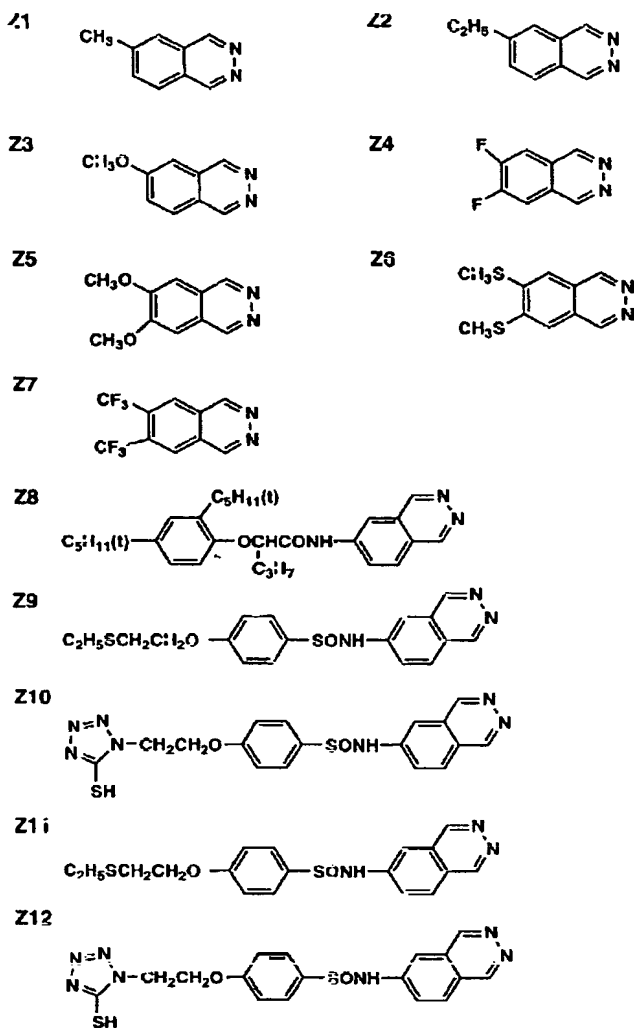


【0034】式中、 $R^2 \sim R^7$ は各々、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基又はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアシルアミノ基、アリールスルホンアミド基、アリール基若しくはヘテロ環基を表す。置換基の機能として拡散性を制御する基、非拡散性基、拡散性基、吸着性基、酸性基等の基であってもよい。アルキル基、アルコキシ基の炭素数は、1~60が好ましく、より好ましくは1~40であり、さらに好ましくは1~12である。又、アルケニル基、アルキニル基の炭素数は、3~60が好ましく、より好ましくは3~40であり、さらに好ましくは3~12である。炭素数が多いとカブリ抑制、色調や保存性において良い効果が得られなくなる。好ましいフトラジン化合物の具体例を以下に示す。

【0035】

【化6】





【0036】本発明に係るフトラジン化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル～ $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲で添加することができる。添加する位置は、ハロゲン化銀の存在する感光層又は感光層に隣接する層であり、好ましくは保護層、A I層等の隣接層である。又、添加方法は、マレイミド化合物と同様な方法で添加することができる。

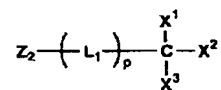
【0037】(ポリハロメタン化合物) 本発明に使用するポリハロメタン化合物は、分子中にトリハロメチル基を少なくとも1個有する化合物である。トリハロメチル基は、分子中の脂肪族部分や芳香族環、ヘテロ環に直接又は連結基を介して結合されている。

【0038】本発明に係るポリハロメタン化合物の代表的な構造を、下記一般式(3)に示す。

【0039】

【化7】

一般式(3)



【0040】式中、 $Z_2$ は環基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は各々、水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基又はヘテロ環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はスルホニル基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。 $L_1$ は2価の連結基を表し、 $p$ は0又は1を表す。

【0041】 $Z_2$ で表される環基は、飽和又は不飽和の単環又は縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環又は二環の基(例えばアダマンチル基、シクロブタン基、シクロプロパン基、シクロペンタン基、シク

ロオクタン基、シクロブテン基、シクロペンテン基、シクロヘキセン基、フェニル、ナフチル等)であり、より好ましくはアダマンチル基、シクロペンタン基、シクロヘキサン基、シクロヘキセン基、シクロヘキサノン基、シクロペンテン基、フェニル基又はナフチル基であり、さらに好ましくは、フェニル基である。 $Z_2$ で表されるヘテロ環は、N、O又はSの少なくとも一つの原子を含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であっても良いし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有していてもよい5ないし6員の飽和又は不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。さらに好ましくは窒素原子を含む縮合環を有していてもよい5ないし6員の飽和又は不飽和ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を1ないし4原子含む縮合環を有していてもよい5ないし6員の不飽和ヘテロ環基である。このようなヘテロ環基におけるヘテロ環としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、ホスホレン、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンが挙げられる。これらの中で、好ましいものはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、テトラザインデンであり、さらに好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、ベンゾチアゾールである。

【0042】 $Z_2$ で表される環基は $-(L_1)_p-C(X^1)(X^2)(X^3)$ の他に任意の置換基を有していても良く、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ア

シルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

【0043】 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、さらに好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0044】 $L_1$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 又は $-CF_2CF_2-$ を表す。

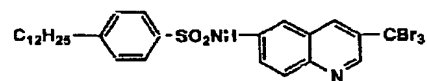
【0045】本発明に係るポリハロメタン化合物の中でも特に好ましい化合物は、 $-C(X^1)(X^2)(X^3)$ がトリハロメチル基であって、 $Z_2$ がヘテロ環基(ヘテロ環基のヘテロ環として特に好ましいものはキノリン環、トリアジン環、ピリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環である)又は芳香族環基(芳香族環基の芳香族環としては好ましくはベンゼン環である)であり、 $p$ が0又は $p$ が1の場合であって $L_1$ が $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ である(この中でも特に $-SO_2-$ が好ましい)。

【0046】以下、本発明に係るポリハロメタン化合物の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

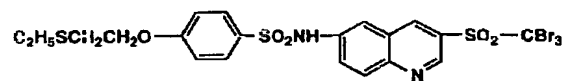
【0047】

【化8】

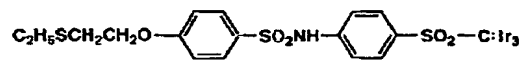
HL1



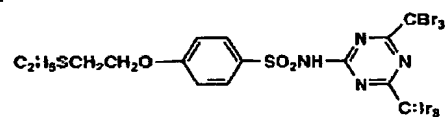
HL2



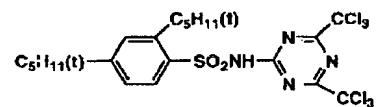
HL3



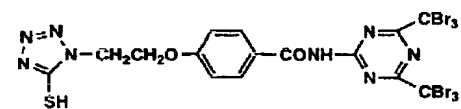
HL4



HL5



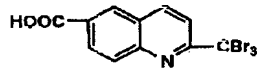
HL6



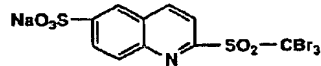
【0048】

【化9】

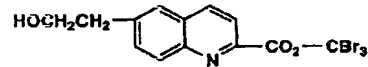
HL7



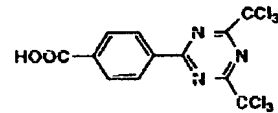
HL8



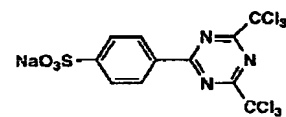
HL9



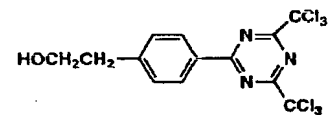
HL10



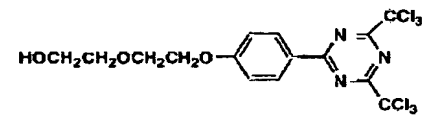
HL11



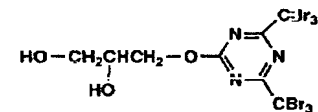
HL12



HL13



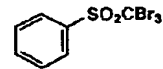
HL14



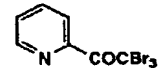
【 0049 】

【 化 10 】

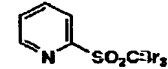
HL15



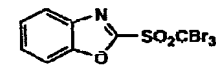
HL16



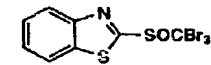
HL17



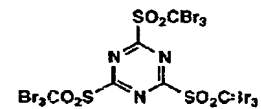
HL18



HL19



HL20



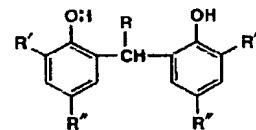
【 0050 】 本発明に係るポリハロメタン化合物の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル～ $1 \times 10^{-2}$  モルの範囲で添加することができる。添加する位置は、ハロゲン化銀の存在する感光層又は感光層に隣接する層であり、好ましくは保護層、A I 層等の隣接層である。又、添加方法は、マレイミド化合物と同様な方法で添加することができる。

【 0051 】 (ビスフェノール化合物) 本発明に使用するビスフェノール化合物は、下記一般式 (4) で表される化合物が好ましい。

【 0052 】

【 化 11 】

一般式(4)



【 0053 】 式中、R は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基 (例えば、ブチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基等) を表し、R' 及び R'' は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、トリーブチル基等) を表す。

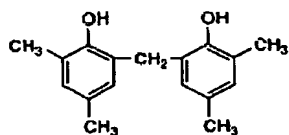
【 0054 】 以下、本発明に係るビスフェノール化合物

の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

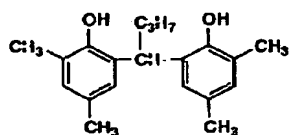
【0055】

【化12】

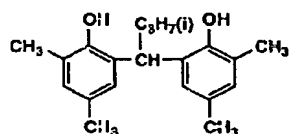
BP1



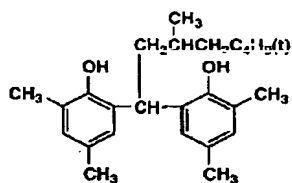
BP2



BP3



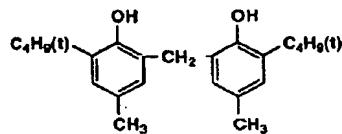
BP4



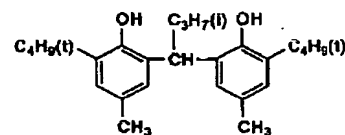
【0056】

【化13】

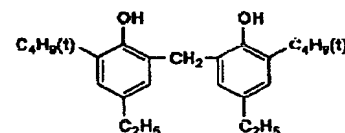
BP5



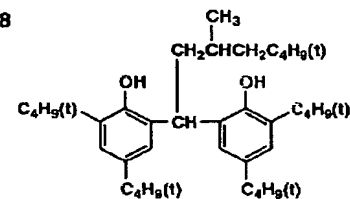
BP6



BP7



BP8



【0057】本発明に係るビスフェノール化合物の添加量は、好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2}$ ～10モル、特に $1 \times 10^{-2}$ ～1.5モルである。添加する位置は、ハロゲン化銀の存在する感光層又は感光層に隣接する層であり、好ましくは保護層、A1層等の隣接層である。又、添加方法は、マレイミド化合物と同様な方法で添加することができる。

【0058】(架橋剤)第3の本発明ではイソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物、エポキシ化合物から選ばれる架橋剤を用いる。これにより、結合剤で形成される膜の膜接着や膜強度が高まるといった膜物性的な改良がなされることは当然ではあるが、熱現像時の写真性能(感度及びカブリ特性)及び保存性のさらなる改良に加え、保存中の焼きだし銀によるカブリ(焼きだしカブリ)、現像後の残色が改良されるといった光熱写真画像形成材料に特有の効果が得られることがわかった。

【0059】本発明に係る架橋剤は、感光層又は該感光層に隣接する層を形成する結合剤を架橋するものであり、感光層又は隣接層(保護層、A1層等)に添加して使用することができる。塗布液の安定性の観点から、塗布直前にスタチックミキサーを使用して添加することが好ましいが、塗布液の調製時に添加してもよい。

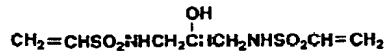
【0060】本発明に係る架橋剤は、イソシアナート化

合物、ビニルスルホン化合物又はエポキシ化合物であるが、特に好ましい架橋剤はイソシアナート基を少なくとも2個有するイソシアナート化合物である。

【0061】これら本発明に係る架橋剤は当業者にとって良く知られており、例えば、特開平7-145141号、特開2001-83659等を参考にすることができる。

【0062】以下、本発明に係る架橋剤の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

H6



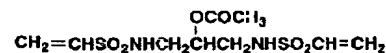
H7



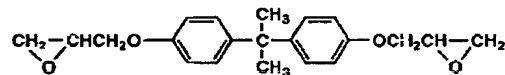
H8



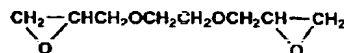
H9



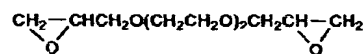
H10



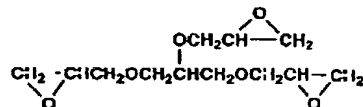
H11



H12



H13



【0065】次に本発明の光熱写真画像形成材料で用いられる有機銀塩、現像剤、感光性ハロゲン化銀粒子、分光増感色素、結合剤、染料、マツト剤、支持体等について順次説明する。

【0066】(有機銀塩)本発明の光熱写真画像形成材料に含有される有機銀塩は、還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸、ヘテロ有機酸及び酸ポリマーの銀塩などが用いられる。又、配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、有機酸の塩(例え

【0063】

(H1) ヘキサメチレンジイソシアナート

(H2) ヘキサメチレンジイソシアナートの3量体

(H3) トリレンジイソシアナート

(H4) フェニレンジイソシアナート

(H5) キシリレンジイソシアナート

【0064】

【化14】

ば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)等が挙げられる。

【0067】(現像剤)本発明の光熱写真画像形成材料には、当業者にとって公知の現像剤を含有することができる。代表的な現像剤としては、アスコルビン酸及びその誘導体、3-ヒラゾリドン及びその誘導体、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、2,3,5-トリ(n)ブチルフェノール、2,3,5-トリ(iso)ブチルフェノール等のヒンダードフェノール類である。

【0068】(感光性ハロゲン化銀粒子)本発明に係る感光性ハロゲン化銀は、シングルジェット法又はダブル

ジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法で予め調製し、次いで本発明に係る他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することができる。この場合に感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を十分に行わせるため、例えば感光性ハロゲン化銀を調製するときの保護ポリマーとして米国特許第3,706,564号、同第3,706,565号、同第3,713,833号、同第3,748,143号、英国特許第1,362,970号各明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号明細書に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4,076,539号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することができる。

【0069】感光性ハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑えるために、又、良好な画質を得るために粒子サイズが小さいものが好ましく、平均粒子サイズで0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.01~0.1 $\mu$ m、特に0.02~0.08 $\mu$ mが好ましい。又、ハロゲン化銀の形状としては特に制限はなく、立方体、八面体の所謂正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子がある。又、ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。ハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び後述の有機銀塩の総量に対し50質量%以下、好ましくは25~0.1質量%、さらに好ましくは15~0.1質量%である。

【0070】ハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は、作製の目的にあわせ適宜設定することができる。通常、反応温度は23℃~74℃、その反応時間は0.1秒~72時間であり、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。

【0071】上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感することができる。この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第4,036,650号、英国特許第1,518,850号等の各明細書、特開昭51-22430号、同51-78319号、同51-81124号等の各公報に記載されている。又、ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第3,980,482号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0072】又、これらの感光性ハロゲン化銀には、照度不軌や、階調調整のために元素周期律表の6族~10族に属する金属、例えばRh、Ru、Re、Ir、Os、Fe等のイオン、その錯体又は錯イオンを含有させることができる。特に元素周期律表の6族~10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましく、中でも印刷製版用感光材料に使用される場合はRh、Re、Ru、Ir、Osから選ばれることが好ましい。これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。

【0073】金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8}$ ~ $1 \times 10^{-4}$ モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、さらに核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできる。又、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等の各公報に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。又、粒子内部に分布をもたせることができる。

【0074】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができる。例えば、金属化合物の粉末の水溶液又は金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加するときには、粒子形成直後又は物理熟成の途中もしくは終了時又は化学熟成時に、必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0075】(分光増感色素)本発明に使用する分光増感色素は、必要により例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号等の各公報、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号等の各明細書に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばResearch Disclosure Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1978年8月p.437)に記載又は引用された文献に記載されている。特に、各種スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0076】(結合剤)本発明の光熱写真画像形成材料の感光層又は該非感光層の隣接層に用いられる結合剤としては、ハロゲン化銀、有機銀塩、現像剤が反応する場として好ましい素材、熱消色染料が80~200℃以下の熱で消色する反応に好ましい素材、あるいは塩基発生前駆体が熱により速やかに塩基を発生するような素材が選択される。上記結合剤としては、例えばメタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等を含む極性溶媒に溶解して用いられるポリマーと、水分散系ポリマーとがあり、本発明の光熱写真画像形成材料の結合剤としては、いずれでもよい。又、好ましいポリマーの組成についてさらにガラス転移点が-20℃~80℃が好ましく、特に-5℃~60℃が好ましい。ガラス転移点が高いと熱現像する温度が高くなり、低いとカブリが発生し易くなり、感度の低下や軟調になるからである。

【0077】上記極性溶媒等に溶解して用いられるポリマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、デンプン及びその誘導体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、カゼイン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体などが挙げられる。

【0078】さらに乾燥後、膜を形成した後、その塗膜

の平衡含水率の低いものが好ましく、特に平衡含水率の低いものとして、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリメチルメタクリレートなどのポリアクリル酸エステル類、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリビニルアセタール類(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セルロースエステル類、ポリアミド類を挙げることができる。

【0079】(必要によってA I層又はB C層に使用される染料)本発明の光熱写真画像形成材料は、必要により光熱写真画像形成材料のイラジエーション防止用又はハレーション防止用のA I層又はB C層が設けられる。A I層又はB C層に用いられる染料としては画像露光を吸収する染料であればよく、好ましくは米国特許第5,384,237号公報等に記載される熱消色性染料が用いられる。用いられる染料が熱消色性でない場合、使用量が光熱写真画像形成材料に画像障害を及ぼさない範囲に限定されるが、熱消色性染料であれば必要にして十分な量の染料を添加することができる。

【0080】(マット剤)マット剤としては有機物及び無機物の何れでもよく、無機物のマット剤としては、例えばスイス特許第330,158号明細書に記載のシリカ、スイス特許第330,158号明細書に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3,079,257号明細書に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号明細書に記載のポリカーボネート等を用いることができる。

【0081】マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が0.5~10μmであることが好ましく、さらに好ましくは1.0~8.0μmである。又、粒子の単分散度は50以下であることが好ましく、さらに好ましくは40以下であり、特に好ましくは20以下である。ここで、粒子の単分散度は粒子径の標準偏差を粒子径の平均値で除し100を掛けた数字で表される。本発明に係るマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。

【0082】(支持体)支持体としては、紙、合成紙、不織布、金属箔、プラスチックフィルムなどの支持体を使用可能であり、又これらを組み合わせた複合シートを任意に用いてもよい。



【0083】〈画像露光〉露光方法としては、特開平9-304869号、同9-311403号及び特開2000-10230の各公報に記載の方法によりレーザー露光することができる。

【0084】〈熱現像装置〉光熱写真画像形成材料を現像する装置は、特開平11-65067号、同11-72897号及び同11-84619号の各公報に記載の装置を使用することができる。

【0085】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明

《下引塗布液 a-1》

ブチルアクリレート (30質量%)、 n-ブチルアクリレート (20質量%)、 スチレン (25質量%)、 2-ヒドロキシエチルアクリレート (25質量%) の共重合体ラテックス液 (固形分30%)	270 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)	0.8 g
水で1 Lに仕上げる。	

【0088】

《下引塗布液 b-1》

ブチルアクリレート (40質量%)、 スチレン (20質量%)、 グリシジルアクリレート (40質量%)、 の共重合体ラテックス液 (固形分30%)	270 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)	0.8 g
水で1 Lに仕上げる。	

【0089】引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、 $8\text{W}/\text{m}^2$ ・分のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚  $0.1\mu\text{m}$  になる様に塗布乾燥して下引上層 A-2 を

《下引上層塗布液 a-2》

ゼラチン	$0.4\text{g}/\text{m}^2$ になる質量
シリカ粒子 (平均粒径 $3\mu\text{m}$ )	0.1 g
水で1 Lに仕上げる	

《下引上層塗布液 b-2》

スチレン-ブタジエン共重合ラテックス液 (固形分20%)	80 g
ポリエチレングリコール (質量平均分子量600)	6 g
水で1 Lに仕上げる。	

【0091】〈ハロゲン化銀粒子乳剤 A の調製〉水 900 ml 中にイナートゼラチン 7.5 g 及び臭化カリウム 10 mg を溶解して温度  $28^\circ\text{C}$ 、pH を 3.0 に調整した後、硝酸銀 74 g を含む水溶液 370 ml と (98/2) のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液を pH 7.7 に保ちながら、コントロールドダブルジェット法で 10 分間かけて添加した。硝酸銀の添加と同期してヘキサクロロイリジウムのナトリウム塩を  $1 \times 10^{-6}$  モル/銀 1 モル添加した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン 0.3 g を添加し、水酸化ナトリウム溶液で pH を 5 に調整して平均粒子サイズ  $0.036\mu\text{m}$ 、投影直径面積の変動係数 8%、〔100〕面比率 87% の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール 0.1 g を

の実施の態様はこれらにより限定されない。

【0086】実施例 1

〈下引済み支持体の作製〉厚さ  $175\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート支持体の両面に  $8\text{W}/\text{m}^2$ ・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚  $0.8\mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 を設けた。又、反対側の面に下記下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚  $0.8\mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 B-1 を設けた。

【0087】

設けた。又、下引層 B-1 の上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚  $0.8\mu\text{m}$  になる様に塗布乾燥して帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 を設けた。

【0090】

加え、pH 5.9、pAg 7.5 に調整して、ハロゲン化銀粒子乳剤 A を得た。

【0092】〈有機銀塩の調製〉4720 ml の純水にベヘン酸 111.4 g、アラキジン酸 83.8 g、ステアリン酸 54.9 g を  $80^\circ\text{C}$  で溶解した。次に、高速で攪拌しながら 1.5 モルの水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し濃硝酸 6.9 ml を加えた後、 $55^\circ\text{C}$  に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を  $55^\circ\text{C}$  に保ったまま、前記ハロゲン化銀粒子乳剤 A (銀 0.038 モルを含む) と純水 420 ml を添加し 5 分間攪拌した。次に、1 モルの硝酸銀溶液 760.6 ml を 2 分間かけて添加し、さらに 20 分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が  $2\mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、濾別物を乾燥した。

【0093】〈感光層及びBC層の塗布〉前記の下引上層B-2上に以下の各層を順次形成し、試料を作製した。なお、乾燥は各々45℃、1分間で行った。

【0094】《BC層側塗布》バック面側には以下の熱

《BC層塗布》

イナートゼラチン 1.8 g/m<sup>2</sup>

染料：C1 1.2×10<sup>-5</sup>モル/m<sup>2</sup>

活性剤：N-プロピルオクチルスルホンアミド酢酸 0.02 g/m<sup>2</sup>

ジヘキシルスルホ琥珀酸ナトリウム塩 0.02 g/m<sup>2</sup>

硬膜剤：1, 2-ビス(ビニルスルホンアミド)エタン 0.02 g/m<sup>2</sup>

《BC保護層の塗布》

イナートゼラチン 1.1 g/m<sup>2</sup>

硬膜剤：1, 2-ビス(ビニルスルホンアミド)エタン 0.01 g/m<sup>2</sup>

活性剤：N-プロピルパーフロオクチルスルホンアミド酢酸 0.02 g/m<sup>2</sup>

マツト剤(PMMA：平均粒子径5μm) 0.12 g/m<sup>2</sup>

《感光層側の塗布》

《A1層の塗布》

結合剤：PVB-1 0.4 g/m<sup>2</sup>

染料：C1 1.2×10<sup>-5</sup>モル/m<sup>2</sup>

感光層形成のため、以下の組成物をメチルエチルケトン溶媒に溶解した塗布液を調製した。この塗布液を35℃付近に保ち、以下の付き量になるように支持体の下引層

消色性染料組成物の水溶液又は水分散体にさらに水を加えて調製した塗布液を以下の付き量になるように塗布乾燥してBC層を形成した。

【0095】

A-2上に塗布乾燥した。

【0096】

【0097】

有機銀塩(ハロゲン化銀を含む) 銀量1.36 g/m<sup>2</sup>

結合剤：PVB-1 2.6 g/m<sup>2</sup>

マレイミド化合物：表1記載 3.2×10<sup>-4</sup>当量/m<sup>2</sup>

分光増感色素：A1 2.0×10<sup>-5</sup>モル/m<sup>2</sup>

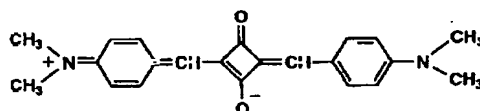
カブリ防止剤-1：ピリジニウムヒドロブロミドペルブロミド 0.3 mg/m<sup>2</sup>

カブリ防止剤-2：イソチアゾロン 1.2 mg/m<sup>2</sup>

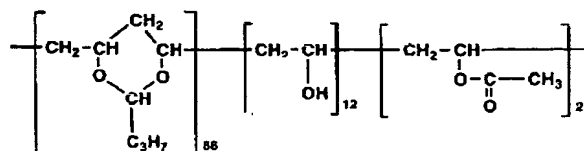
現像剤：2, 3, 5-トリメチルフェノール 3.3×10<sup>-3</sup>モル/m<sup>2</sup>

【化15】

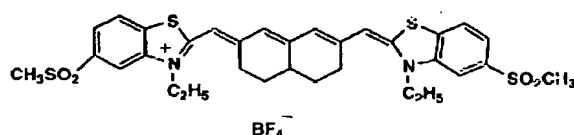
C1



PVB-1



A1



【0098】《表面保護層》以下の組成物を加えて調製した塗布液を、以下の付き量になるように感光層上に塗

セルロースアセートブチレート  
4-メチルフタル酸  
テトラクロロフタル酸  
テトラクロロフタル酸無水物  
シリカマット剤（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）

〈写真性能の評価〉上記作製した試料を2つに分け、一方を $25^{\circ}\text{C}$ で60%RHの雰囲気下に3日間保存した後、810nmの半導体レーザー露光用の感光計で露光し、露光後 $120^{\circ}\text{C}$ で8秒間加熱後、得られた試料を常湿試料とした。別の一方は $35^{\circ}\text{C}$ 、78%RHの高湿雰囲気下に3日間保存した後、同様に露光、現像して得られた試料を高湿試料とした。なお、上記常湿試料のレーザー露光及び現像処理は $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $54\%\pm 1\%$ に調湿した部屋で行った。

布乾燥して表面保護層を形成した。

【0099】

1.  $2\text{g}/\text{m}^2$   
0.  $7\text{g}/\text{m}^2$   
0.  $2\text{g}/\text{m}^2$   
0.  $5\text{g}/\text{m}^2$   
0.  $5\text{g}/\text{m}^2$

【0100】上記常湿試料及び高湿試料の感度及びカブリを濃度計により測定した。感度はカブリ濃度より0.3高い濃度を与える露光量の比の逆数と定義し、試料101を基準（100）とした相対感度で表わし、保存性は、常湿試料と高湿試料のカブリの差及び感度の差で表した。カブリの増加分や感度の低下分の少ない程、保存性が良いことを示す。

【0101】

【表1】

試料番号	マレイミド化合物	カブリ	感度	保存性		備 考
				カブリ差	感度差	
101	無し	0.16	100	0.05	5	比 較
102	M-2	0.12	106	0.03	3	第1の本発明
103	M-3	0.12	105	0.03	3	第1の本発明
104	M-4	0.13	104	0.03	3	第1の本発明
105	M-6	0.12	106	0.03	3	第1の本発明
106	M-8	0.12	105	0.03	3	第1の本発明
107	M-10	0.13	104	0.03	3	第1の本発明
108	M-14	0.14	103	0.03	3	第1の本発明
109	M-16	0.14	103	0.03	3	第1の本発明
110	M-17	0.14	103	0.03	3	第1の本発明

【0102】表1より、第1の本発明であるマレイミド化合物を含有する光熱写真画像形成材料は、熱現像時の写真性能（感度及びカブリ特性）及び保存性が優れていることがわかる。しかしながら、本発明に係るマレイミド化合物を含有していない光熱写真画像形成材料は、熱現像時の写真性能及び保存性等が劣ることがわかる。

【0103】実施例2

実施例1と同様に試料を作製し性能を評価した。ここで

はフトラジン化合物をA I層及び感光層に以下の量を追添加し、カブリ、感度及び保存性を評価した。

【0104】

A I層：  $1.2\times 10^{-5}\text{モル}/\text{m}^2$   
感光層：  $2.1\times 10^{-4}\text{モル}/\text{m}^2$

【0105】

【表2】

試料 番号	マレイミド 化合物	フタラジン 化合物	カブリ	感度	保存性		備 考
					カブリ差	感度差	
201	無し	無し	0.16	100	0.05	5	比 較
202	無し	Z 2	0.14	102	0.04	4	比 較
203	M-2	無し	0.12	106	0.03	3	第1の本発明
204	M-2	Z 4	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
205	M-2	Z 5	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
206	M-2	Z 6	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
207	M-2	Z 7	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
208	M-2	Z 8	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
209	M-6	Z 9	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
210	M-6	Z10	0.09	109	0.02	2	第2の本発明
211	M-14	Z11	0.09	107	0.02	2	第2の本発明
212	M-14	Z12	0.09	107	0.02	2	第2の本発明

【0106】表2より、第2の本発明であるマレイミド化合物及びフタラジン化合物を含有する光熱写真画像形成材料は、第1の本発明に比べても、熱現像時の写真性能である感度及びカブリ特性、並びに保存性がさらに改良されていることがわかる。

#### 【0107】実施例3

実施例1と同様に試料を作製したが、ここではポリハロメタン化合物 ( $3.6 \times 10^{-4}$  モル/銀1モル)、フタラジン化合物 ( $2.6 \times 10^{-4}$  モル/銀1モル)、ビスフェノール化合物 ( $3.8 \times 10^{-4}$  モル/銀1モル)、架橋剤 ( $2.6 \times 10^{-4}$  モル/  $m^2$ ) を感光層に添加した。写真性能及び保存性は実施例1と同様に評価した。

又、焼き出し銀によるカブリの試験は、得られた現像済み試料に1,000ルクスの蛍光ランプで光を当てて行った。なお、蛍光ランプと試験試料の間に拡散シートを介在させ光の照射が均一になるようにした。照射時間を変化させたが、ここでは3時間照射後のカブリ値(焼き出し銀カブリという)を表3に記載した。又、残色は黒化銀の色合いを目視で評価した。5~1の評価とし、黒化銀の色合いが黒い程良く、漸次黄色程悪い。ランク5は最も良いレベル、ランク1は最も悪いレベル、ランク3は実用的には問題のないレベルとした。

#### 【0108】

#### 【表3】

試料 番号	マレイミド 化合物	フタラジン 化合物	ポリハロメタン 化合物	ビスフェノール 化合物	架橋剤	即性能			保存性		画像保存性		備 考
						カブリ	感度	残色	カブリ差	感度差	焼き出し 銀カブリ	$\Delta D_{max}$	
301	無し	無し	無し	BP4	H2	0.16	100	1	0.05	5	0.005	0.6	比 較
302	M-2	無し	HL3	無し	無し	0.10	108	3	0.02	?	0.004	0.6	第2の本発明
303	M-2	無し	無し	BP4	無し	0.10	108	3	0.02	?	0.005	0.5	第2の本発明
304	M-2	無し	HL3	BP4	無し	0.10	108	3	0.02	?	0.004	0.5	第2の本発明
305	M-2	Z2	無し	BP4	無し	0.09	110	3	0.01	?	0.004	0.5	第2の本発明
306	M-2	Z5	HL7	BP4	無し	0.08	112	3	0.01	?	0.004	0.5	第2の本発明
307	M-6	Z6	HL9	BP4	無し	0.08	112	3	0.01	?	0.004	0.5	第2の本発明
308	M-2	無し	無し	BP4	H2	0.10	108	5	0.01	?	0.003	0.4	第3の本発明
309	M-2	無し	HL13	無し	H2	0.10	108	5	0.006	?	0.001	0.2	第3の本発明
310	M-2	無し	HL15	BP4	H2	0.10	109	5	0.006	1	0.001	0.1	第3の本発明
311	M-6	Z2	無し	BP4	H2	0.09	110	5	0.006	1	0.001	0.1	第3の本発明
312	M-2	Z2	HL19	無し	H2	0.09	110	5	0.006	1	0.001	0.1	第3の本発明
313	M-2	Z5	HL20	BP4	H2	0.08	111	5	0.006	1	0.001	0.1	第3の本発明
314	M-2	Z5	HL20	BP4	H4	0.08	111	5	0.006	1	0.001	0.1	第3の本発明
315	M-2	Z5	HL20	BP6	H5	0.09	111	5	0.006	1	0.001	0.1	第3の本発明
316	M-2	Z5	HL20	BP8	H7	0.09	111	4.5	0.008	2	0.002	0.2	第3の本発明
317	M-2	Z5	HL20	BP5	H10	0.09	111	4.5	0.008	?	0.002	0.2	第3の本発明
318	M-6	Z5	HL20	BP7	H12	0.09	111	4.5	0.008	2	0.002	0.2	第3の本発明

【0109】表3より、第3の本発明であるマレイミド化合物並びにフタラジン化合物、ポリハロメタン化合物

及びビスフェノール化合物から選ばれる少なくとも一つに加え、さらに架橋剤を含有する光熱写真画像形成材料

は、第2の本発明に比べても、さらに保存中の焼きだし銀によるカブリ（焼きだし銀カブリ）、現像後の残色が改良されていることがわかる。

【0110】

【発明の効果】本発明により、高い感度と低いカブリを

与え、現像後の焼きだし銀によるカブリも抑制され、さらに現像前の生保存性と現像後の画像保存性に優れていて現像後の残色が少なく、色調の安定している光熱写真画像形成材料を提供することができた。